

DETERMINACIÓN DE CARACTERÍSTICAS MOLECULARES DE POLIETILENO COMERCIAL CON DIFERENTE ARQUITECTURA Y SU RELACIÓN CON MFI.

M. T. Rodríguez Hernández^{1*}, J.L. Angulo Sánchez¹, J. Lara Gámez².

1* Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, Col. Saltillo 400, 25253, Saltillo, Coahuila, México.

2. Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. V. Carranza s/n, 25000, Saltillo, Coahuila, México.

Resumen.

Un parámetro ampliamente utilizado para clasificación y selección de materiales poliméricos es el índice de fluidez, sin embargo muestras con el mismo índice tienen diferentes propiedades de flujo y físicas. Esto puede ser debido a diferencias en tamaño y forma macromolecular que afectan el flujo. En el presente trabajo fueron determinadas las curvas de distribución de pesos moleculares de varias muestras de polietileno comercial, mediante GPC utilizando dos detectores (índice de refracción y viscosimétrico) para obtener el tamaño molecular y la arquitectura (ramificación). Las muestras analizadas fueron de alta y de baja densidad con diferentes distribuciones de peso molecular (amplia, media, unimodal o bimodal) producidas por nueve empresas diferentes. Los resultados fueron comparados con índice de fluidez y viscosidad del material fundido, extrapolada a esfuerzos de corte cero, con el propósito de encontrar correlaciones. Los datos para polietileno de alta densidad correlacionaron bien con el peso molecular mientras que los de polietileno de baja densidad no. Sin embargo cuando el peso molecular fue corregido con el parámetro de ramificación y un factor de forma de la macromolécula todas las muestras fueron representadas por una ecuación. Estos resultados indican que el MFI depende no solamente del peso molecular sino también de la forma macromolecular que incluye las ramificaciones. La relación obtenida incluye a polímeros fabricados por diferentes empresas, sintetizados con diferentes procesos de polimerización, pesos moleculares en el intervalo (65,000-638,000) y polidispersidades en el intervalo de 2.9 a 20. El uso del parámetro de ramificación para corrección del peso molecular permitió la correlación de los parámetros sin importar las diferencias en tecnologías, pesos moleculares y arquitectura molecular.

Introducción

Cientos de grados de polietilenos (PE) son ofrecidos comercialmente, y cada uno tiene sus propias propiedades en el estado sólido y comportamiento de procesado. Los PE se producen por diferentes procesos, presentando ramificaciones dependiendo de su forma de obtención y de los tipos de catalizadores. Frecuentemente un pequeño cambio en la distribución de pesos moleculares (DPM) puede dar una resina inútil destinada para alguna aplicación específica. Por eso es muy importante para una producción de PE que sea capaz de controlar la DPM de sus productos. El más difícil aspecto de controlar la calidad del producto es la identificación de una prueba de calidad conveniente. Actualmente los PE son clasificados por índice de fluidez (MFI) y densidad pero estos parámetros son incapaces de predecir comportamientos de procesado y desempeño del material en aplicaciones de uso final. De ahí la importancia de caracterizar de la manera más adecuada los PE comerciales, con varios métodos que permitan conocer su microestructura y sus características de flujo.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es una de las técnicas analíticas disponibles más útiles y versátiles para el entendimiento y predicción del desempeño del polímero. Es la única técnica probada para caracterizar la completa DPM.

Las propiedades reológicas dependen de la DPM. La viscosidad de fundido de un polímero es extremadamente dependiente del peso molecular; existen dos regiones en

una gráfica viscosidad vs. peso molecular¹. Debajo de cierto valor crítico no hay enmarañamientos y la viscosidad es dependiente del peso molecular, la pendiente de la línea es 1. Para cadenas muy largas, los enmarañamientos son importantes y la viscosidad se incrementa, hay una relación empírica entre viscosidad a esfuerzo de corte cero y el peso molecular Mw que es conocida como ley de la potencia.

$$\eta_0 \propto M_w^{3.4} \quad (1)$$

Correlación entre MFI y Mw usando la ecuación de la ley de la potencia ha sido obtenida para HDPE para un sistema de un solo reactor y distribuciones unimodales pero no para procesos con varias etapas que produce polímeros con distribuciones multimodales.

Las cadenas ramificadas afecta la viscosidad de fundido pero este efecto es difícil de cuantificar porque la longitud y el número de ramificaciones, así como arreglo geométrico (estrella, peine o al azar) pueden variar. Las ramificaciones largas son capaces de forma enmarañamientos, produciendo viscosidades de fundido a esfuerzo de corte cero para moléculas ramificadas comparadas con las moléculas lineales. Beuche² explica la reducción de la viscosidad en solución en términos de la relación de radio de giro ($\langle s^2 \rangle$) de la molécula ramificada sobre la molécula lineal, con el mismo peso molecular. De la teoría de la solución diluida el grado de ramificación (g) es definido como:

$$g = \langle s^2 \rangle_b / \langle s^2 \rangle_l \quad (2)$$

Tal que $g \leq 1$. El efecto de las ramificaciones sobre la viscosidad intrínseca es definido por la siguiente ecuación:

$$[\eta]_b = g' [\eta]_l \quad (3)$$

Esto es, que la viscosidad de una estructura ramificada es más baja que la de una lineal. En general, la viscosidad intrínseca y peso molecular son relacionados a través de la siguiente ecuación³:

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{\langle s^2 \rangle_0^{3/2}}{M} \quad (4)$$

donde Φ_0 es una constante; o de la ecuación de Mark-Houwink (M-H):

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5)$$

donde K y α son constantes para un dado par polímero-disolvente. La relación de M-H no es válida para rangos amplios de peso molecular. Esto es particularmente importante si polímeros multimodales con límites amplios de peso molecular son estudiados. La determinación de características de ramificación de la molécula es importante para una correcta interpretación de propiedades de flujo y diferencias.

Sección Experimental

Se analizaron 18 resinas de polietileno de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE) comerciales, de diferentes proveedores con diferentes índices de fluidez, sin aditivos ni cargas que podría dificultar el análisis de resultados.

Peso molecular y grado de ramificación (g').

Para la determinación de la DPM y g' se utilizó un equipo Alliance GPCV-2000 de alta temperatura que cuenta con detector un refractómetro diferencial y un viscosimétrico. Como disolvente y fase móvil se utilizó 1,2,4 Triclorobenceno a una temperatura de 140 °C y se utilizaron dos columnas lineales, una columna de 10^3 \AA y una guarda columna marca STYRAGEL.

Índice de fluidez (MFI).

El MFI fue determinado mediante las condiciones de la norma DE ASTM D-1238. La presión fue constante usando una pesa de 2.160 Kg y una temperatura de 190° C. El índice de fluidez esta expresado en gramos del material extruido en 10 minutos.

Viscosidad de fundido.

En las muestras de polietileno de alta y baja densidad se realizó la prueba de reometría capilar estandarizada según la ASTM D 3835 para la determinación de la viscosidad a corte cero. Las velocidades a las que se llevaron a cabo cada una de las pruebas fueron de 0.03, 0.1, 0.3, 1.0, 3.0 y 10 cm/min.

Resultados y discusión.

Fueron determinadas DPM unimodales y bimodales de los polímeros por GPC con los detectores de índice de refracción y viscosimétrico. Las distribuciones multimodales son obtenidas usando reactor de dos etapas o diferentes catalizadores de Ziegler Natta o metallocenos y estos PE son diseñados para obtener propiedades físicas específicas. Dos distribuciones de HDPE y LDPE son representadas en las Figuras 1 y 2, estas fueron seleccionadas en términos de polidispersidad máxima y mínima. Puede notarse que el máximo en las curvas de distribución de pesos moleculares es de alrededor de 100 000 g/mol, el límite de las especies de alto peso molecular es de aproximadamente 7.72×10^6 g/mol, aunque estas especies solo se encontraron en las muestras de LDPE. En el extremo de especies de bajo peso molecular se encontraron valores arriba de 1000 g/mol y en algunas muestras especies de 300 g/mol que corresponden a ceras. Esto es importante porque estos resultados muestran que las modificaciones del comportamiento pueden ser asociadas con estos valores en los extremos. El grado de ramificación fue obtenido directamente de los datos de GPC.

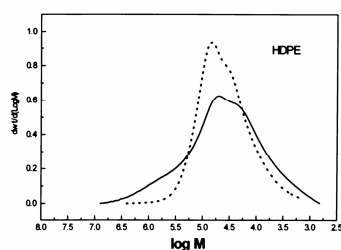


Figura 1. DPM de HDPE.

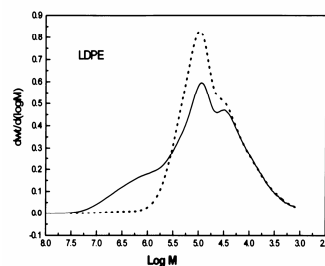


Figura 2. DPM de LDPE.

Los rangos de pesos moleculares (M_w) son 70 000 hasta 649 000 y la polidispersidad varían entre 3.3 hasta 20.2. Los grados de ramificación (g') para los LDPE varían desde 0.24 a 0.76 y las densidades de 0.918 (LDPE) hasta 0.96 (HDPE). Los índices de fluidez están en el rango de 0.2 hasta 13.8 mientras la viscosidad de fundido de 6 102

hasta 220 089.8 poises. Estos datos muestran, diferencias amplias en estructura (ramificación) y pesos moleculares de los polímeros; esto es relacionado con el proceso y condiciones de síntesis.

Graficando $1/\text{MFI}$ como una función de peso molecular (M_w), la tendencia general a menor MFI mayor peso molecular, lo cual es reportado para polímeros lineales con polidispersidades angostas⁴⁻⁶. Sin embargo, cuando los datos de LDPE son graficados, no existe ninguna correlación. Esto es problema común cuando se comparan datos de diferentes polímeros e indican que otros parámetros aparte del peso molecular afectan el MFI y que no han sido considerados.

La diferencia básica entre HDPE y LDPE es la ramificación producida durante el proceso de polimerización por radicales libres debido a “back-biting” y transferencia de cadena. Las ramificaciones pueden ser cortas o largas, la primera afecta la densidad del polímero mientras la segunda modifica la viscosidad, por lo tanto el volumen libre también es reducido. La forma molecular puede ser también modificada por el incremento en el número de puntos de ramificación y cambio en su posición en la molécula de polímero. De acuerdo con esto, se considera que la reducción del radio de giro es promovida por la ramificación, y un factor de forma es requerido para correlacionar el peso molecular y el índice de fluidez para LDPE.

Considerando las características de ramificación asociadas a la baja densidad, es modificado el peso molecular multiplicando por el grado de ramificación (g') obtenido por GPC y este elevado a la potencia de $3/2$ considerando un factor de forma como en la ecuación 4. Todos los datos fueron graficados de nuevo como una función de M_w corregido por ramificaciones. El efecto de corrección es evidente, esto indica que la suposición de que las ramificaciones y la forma afectan sensiblemente el MFI es adecuada (Figura 3).

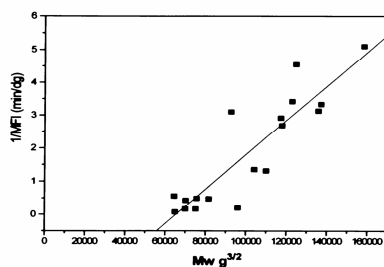


Figura 3. MFI vs. Peso molecular corregido por ramificaciones de HDPE y LDPE.

Para corroborar la relación entre peso molecular y viscosidad mencionada en la ecuación, los datos fueron graficados y son representados en la Figura 4. Nuevamente, los datos de HDPE correlacionan bien pero los de LDPE no.

Sin embargo, nuestra ecuación es válida para polímeros lineales y ramificados. Cuando los pesos moleculares son corregidos por ramificación no fue posible obtener una relación sencilla como con el índice de fluidez, pero dos líneas fueron obtenidas, una para HDPE y otra para LDPE (Figura 5). Las siguientes ecuaciones fueron obtenidas

$$\text{HDPE} \quad \text{Log } \eta_0 = -4.195 + 1.9489 \text{ Log } (M_w g^{3/2}) \quad (6)$$

$$\text{LDPE} \quad \text{Log } \eta_0 = -4.443 + 1.9239 \text{ Log } (M_w g^{3/2}) \quad (7)$$

Puede ser notado que la polidispersidad de las muestras se encuentran en el rango de 3.3 a 20.2. Es reportado que la presencia de las ramificaciones en el polímero induce un incremento de la viscosidad a esfuerzo de corte cero^{5,7,8}. Gabriel⁵ reportó que viscosidades más altas para distribuciones de peso molecular angostas, en copolímeros de etileno catalizado con metallocenos ramificados. Nuestros resultados esta de acuerdo con este reporte como los polímeros ramificados muestran viscosidades más altas que los polietilenos lineales.

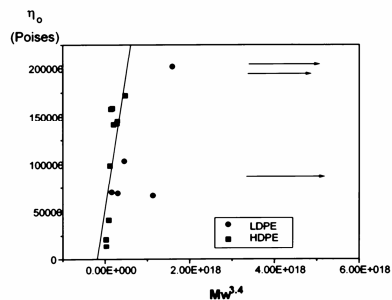


Figura 4. Gráfica de la ley de la potencia. Viscosidad a esfuerzo de corte cero vs. Mw.

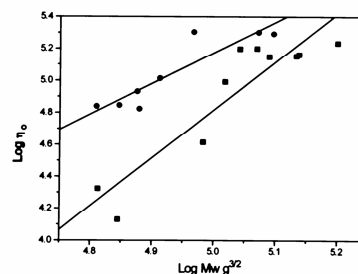


Figura 5. Viscosidad a esfuerzo de corte cero vs. Mw corregido por ramificaciones.

Conclusiones

- Los polietilenos de alta y baja densidad estudiados tiene muy diferentes pesos moleculares promedios y distribuciones así como características de ramificación. Esto origina diferencias severas en viscosidades y MFI.
- Los resultados de Mw de los polietilenos de baja densidad obtenidos por los detectores viscosimétrico no se pueden correlacionar directamente con el MFI y la viscosidad a esfuerzo de corte cero.
- Cuando se consideran los parámetros de ramificación obtenidos por GPC y se aplica un factor de forma para corregir el peso molecular, éste se correlaciona con los datos de MFI a pesar de las diferencias de estructuras y peso molecular.

Agradecimientos

Al COECYT por el otorgamiento de la beca para Judith Lara Gámez para la realización de este trabajo.

Referencias

1. Drexler, L. H. Journal of Applied Polymer Science, 14, 1857, (1970)
2. Beuche, F. J. Chem. Phys., 40, 484 (1964)
3. Yamakawa H. Modern theory of Polymer Solutions. Harper and Row Publishers. 1971.
4. Shenoy A.V., Saini, D.; Advances In Polymer Technology, Vol. 6,1, 1-58 (1986)
5. Bremner,,Rudin A. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 41, 1617-1627.(1990)
- 6.Todd W. G., Enos C; International GPC Symposium 2000
- 7 Hatziriakos, s.; Polymer Engineering and Science, 40, 11, 2279-2287 (2000)
8. Gabriel, C.; Kokko, E.; Löfgren, B.; Seppälä, J.; Münstedt, H.; Polymer, 43, 6383, (2002)